

made from
concrete, construction concrete, tiles, cement materials, terracotta,
slate,
stone, metal surfaces or glassy **fibrous substrates** such as mineral
insulation
wool or glass reinforcement threads. Said substrate is characterised
in being
provided with a **coating** on at least a part of the surface thereof,
having a
mesoporous structure with photocatalytic properties and comprising at
least
partially crystalline titanium oxide. The invention further relates
to the
production of said substrate, the application thereof in a glazed
unit, a
building material or an insulating mineral wool.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/087002 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C03C 17/00, 17/25, 17/34,
C04B 41/52, 41/50, C03C 25/52, 25/42

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/01218

(22) Date de dépôt international : 16 avril 2003 (16.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/04775 17 avril 2002 (17.04.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18,
avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUE-
NEAU, Lethicia [FR/FR]; 60, avenue de Paris, F-94300
Vincennes (FR). RONDET, Mauricette [FR/FR]; 4, rue
Gounot, F-94400 Vitry sur Seine (FR).

(74) Mandataire : MULLER, René; Saint-Gobain Recherche,
39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SUBSTRATE WITH A SELF-CLEANING COATING

(54) Titre : SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT

(57) Abstract: The invention relates to a transparent substrate based on glass or polymers, or a ceramic or vitroceraamic substrate, or a building material such as a façade coating, flagstones or pavings made from concrete, construction concrete, tiles, cement materials, terracotta, slate, stone, metal surfaces or glassy fibrous substrates such as mineral insulation wool or glass reinforcement threads. Said substrate is characterised in being provided with a coating on at least a part of the surface thereof, having a mesoporous structure with photocatalytic properties and comprising at least partially crystalline titanium oxide. The invention further relates to the production of said substrate, the application thereof in a glazed unit, a building material or an insulating mineral wool.

(57) Abrégé : L'invention concerne un substrat transparent à base de verre ou de polymère(s) ou substrat céramique ou vitro-céramique ou en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement. Ce substrat se distingue en ce qu'il est muni sur une partie au moins de sa surface d'un revêtement dont la structure mésoporeuse présente des propriétés photocatalytiques et comporte de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé. Procédé de fabrication de ce substrat, son application dans un vitrage, un matériau architectural ou une laine minérale d'isolation.

WO 03/087002 A1

SUBSTRAT A REVETEMENT AUTO-NETTOYANT

5

L'invention concerne différents types de matériau que l'on peut trouver dans des bâtiments, des véhicules, du mobilier urbain ou encore dans l'électroménager, à savoir, notamment :

- des substrats transparents en verre ou en polymère destinés à servir de vitrage, d'écran de visualisation par exemple,
- des substrats en céramique ou vitrocéramique que l'on peut utiliser par exemple dans l'électroménager,
- des matériaux architecturaux comme des tuiles, des carrelages, de la pierre, des compositions cimentaires, des surfaces métalliques
- 15 - des matériaux minéraux fibreux, comme de la laine de verre d'isolation ou des fils de verre textile, qu'on peut utiliser comme matériau de filtration, pour faire des faux plafonds, des fibres de quartz, de silice...

Des études récentes ont été faites pour essayer d'améliorer le confort d'utilisation de ces matériaux, notamment pour faciliter leur entretien.

- 20 En particulier, on a mis au point des revêtements fonctionnels présentant des propriétés photocatalytiques. Il s'agit notamment de revêtements comprenant du TiO_2 au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase et qui sont notamment décrits dans les brevets WO 97/10185, WO 97/10186, WO 99/44954 et WO 01/66271. Ce type de matériau semi-
- 25 conducteur à base d'oxyde métallique, éventuellement dopé (il y a aussi d'autres oxydes susceptibles d'être photocatalytiques, comme le ZnO ...) est apte sous l'effet de rayonnements de longueur d'onde adéquate à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de composés organiques : ce type de revêtement, s'il est suffisamment exposé au rayonnement ad hoc
- 30 (généralement des ultra-violets, éventuellement le domaine visible), est donc très efficace pour dégrader des salissures organiques. En outre, il a été découvert que, notamment quand il s'agit de revêtements à base d'oxyde de titane, ceux-ci présentaient aussi un certain caractère hydrophile s'ils étaient exposés suffisamment longtemps audit rayonnement. Ce revêtement est donc

très performant, en ce sens qu'il est capable de dégrader des salissures organiques, et d'évacuer par son hydrophilie les salissures minérales. Cependant, son activité est liée à son exposition (pendant une durée suffisante) à un rayonnement (suffisamment intense) de longueur d'onde ad hoc. Ce type de revêtement a donc un comportement qui dépend fortement des conditions climatiques environnantes en cas d'exposition en extérieur, notamment les conditions d'ensoleillement, de pluviométrie. De même, il tend à avoir une activité nocturne moindre que son activité diurne, en l'absence d'éclairage approprié.

10 L'invention a alors pour but d'améliorer encore la fonctionnalité conférée par ce type de revêtements « auto-nettoyants » ou « retardateurs d'encrassement ». Elle vise notamment l'obtention de revêtements qui puissent avoir une efficacité accrue, qui puissent être plus « polyvalents » à différents titres : d'abord vis-à-vis des conditions d'exposition aux rayonnements, ensuite
15 vis-à-vis des contraintes mécaniques (résistance à l'abrasion...), enfin vis-à-vis de l'association d'autres fonctionnalités. Elle vise plus particulièrement l'obtention de revêtements qui puissent, même dans des conditions d'ensoleillement médiocres, même la nuit, ou en intérieur notamment sous l'action du rayonnement ultra-violet résiduel de lampes d'éclairage classiques ou du
20 rayonnement ultra-violet passant au travers d'un vitrage, présenter une certaine activité anti-salissure. Elle vise également des produits auxquels une lampe UV est associée, notamment des filtres autonettoyants.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat qui peut être essentiellement transparent, notamment à base de verre ou de polymère(s), ou
25 qui peut être en céramique ou en vitro-céramique, ou qui peut encore être en matériau architectural (du type enduit de façade, dalle ou pavé de béton, béton architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, ou qui peut encore être un substrat fibreux, à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement, ou un produit comprenant
30 des fibres de quartz ou de silice). Ce substrat est caractérisé par le fait qu'il est muni sur au moins une partie de sa surface d'un revêtement dont la structure mésoporeuse présente des propriétés photocatalytiques et comporte de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase et/ou rutile. Le terme « mésoporeux » fait référence à des pores de diamètres

compris entre 2 et 50 nm. La structure mésoporeuse, obtenue de la manière qui sera décrite ci-dessous, est notamment à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo, le cas échéant en liaison covalente avec des éléments tels que O, S, N, C ou similaire. L'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé est par exemple incorporé dans la structure mésoporeuse sous forme de particules parfaitement discernables. L'ensemble de la structure mésoporeuse incorporant l'oxyde de titane est essentiellement solide, susceptible d'une cohésion, d'une tenue mécanique et d'une résistance à l'abrasion excellentes. La structure mésoporeuse est susceptible d'être exclusivement composée de titane ou d'un composé du titane tel qu'oxyde, notamment cristallisé sous forme anatase, rutil... Il s'est avéré que l'oxyde de titane ainsi incorporé exerce son activité photocatalytique à un degré exceptionnellement élevé. Ainsi un rayonnement ultra-violet résiduel après traversée d'un vitrage simple, double..., ou un rayonnement ultra-violet résiduel provenant d'un éclairage électrique d'intérieur suffit au substrat de l'invention pour qu'il dégrade un résidu organique, et pour que celui-ci soit ensuite entraîné dans un film liquide relativement uniforme qui se forme le cas échéant sur le substrat rendu hydrophile par le rayonnement. Le revêtement de l'invention allie la fonctionnalité de dégradation des résidus organiques -par photocatalyse- et d'évacuation des résidus organiques et minéraux -caractère hydrophile/oléophile- sous l'effet de tout liquide, tel que de condensation. Les performances élevées procurées par l'invention sont peut être attribuables au moins en partie à l'interconnection du réseau de pores, permettant une bonne accessibilité des pollutions vers les particules d'oxyde de titane, de même qu'une bonne diffusion dans le revêtement des espèces photogénérées en surface de ces particules.

D'autre part, la résistance à l'abrasion et la durabilité de l'activité photocatalytique à un tel degré élevé sont excellentes (voir exemples ci-dessous). L'invention permet donc également de conserver la porosité après abrasion, alors que l'on pouvait plutôt attendre qu'une abrasion ait pour conséquence une densification de la couche superficielle et donc finalement, une perte des propriétés anti-salissures.

De plus, la nature mésoporeuse du substrat permet d'en envisager une

imprégnation postérieure à la formation de la structure mésoporeuse avec des agents fonctionnels désodorisants, antibactériens ou de toutes autres natures.

Avantageusement, le substrat selon l'invention est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage, car c'est dans ce type
5 d'application que l'accumulation de salissures empêchant la visibilité est la plus gênante, et que les lavages sont les plus nécessaires pour garantir leur transparence. Il peut s'agir de vitrage présentant un relief macroscopique, par exemple des motifs en pyramides en profondeurs de l'ordre de quelques millimètres -verre imprimé-, ou d'un vitrage présentant des irrégularités de
10 surface beaucoup plus petites telles que résultant d'une attaque chimique à l'acide fluorhydrique -verre sablé, matifié-.

De préférence, le revêtement de l'invention est formé avec interposition d'une sous-couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-
15 stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxynitrure ou l'oxycarbonitrure de silicium. La sous-couche s'avère utile quand la surface sous-jacente est en verre, car la migration d'ions alcalins (sodium) du verre dans le revêtement de l'invention peut, dans certaines conditions, en altérer les propriétés photocatalytiques ; or la sous-couche fait barrière aux alcalins. La sous-couche peut être du type de
20 celle décrite dans le brevet WO 01/32578 précité. Elle a avantageusement un indice réfraction compris entre 1,45 et 1,80, notamment entre 1,50 et 1,75, par exemple entre 1,55 et 1,68. Un tel indice relativement peu élevé permet, sur un substrat transparent du type verre, d'éviter un effet réfléchissant qui peut être jugé inesthétique.

25 Cette sous-couche comprend donc avantageusement Si, O, éventuellement du carbone et de l'azote. Mais elle peut comprendre aussi des matériaux minoritaires par rapport au silicium, par exemple des métaux comme Al, Zn ou Zr. La sous-couche peut être déposée par sol-gel ou par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Cette dernière technique
30 permet d'obtenir des revêtements en SiO_xC_y ou en SiO_2 assez aisément, notamment par dépôt directement sur le ruban de verre float dans le cas de substrats verriers. Mais on peut aussi effectuer le dépôt par une technique sous vide, par exemple par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Si (éventuellement dopée) ou d'une cible en sous-oxyde de silicium (en

atmosphère réactive oxydante et/ou nitrurante par exemple).

Cette sous-couche a de préférence une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment une épaisseur comprise entre 10 et 200 nm, par exemple entre 80 et 120 nm.

5 Selon d'autres caractéristiques avantageuses du substrat de l'invention :

- le revêtement à structure mésoporeuse est déposé par voie sol-gel ;
- son épaisseur est comprise entre 30 et 800 nm ;
- l'oxyde de titane incorporé dans la structure mésoporeuse est éventuellement dopé comme expliqué dans les demandes WO 97/10185 et

10 WO 97/10186 incorporées ici à titre de référence, et comprend des nanoparticules de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 1 et 80 nm, elles-mêmes constituées d'amas de grains ou cristallites élémentaires de diamètres compris entre 0,5 et 10 nm. Le terme « diamètre » est à prendre ici au sens large, il s'agit plus d'une évaluation de
15 la taille de la nanoparticule ou de la cristallite. La forme de celle-ci peut se rapprocher d'une sphère, ou bien d'une forme allongée en grain de riz ou d'une forme complètement aléatoire.

Un autre objet de l'invention réside dans un procédé de fabrication d'un substrat tel que décrit ci-dessus, comprenant successivement :

- 20 - la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau constituant la structure mésoporeuse du revêtement et au moins un agent structurant organique,
- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
- 25 - l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites -selon définition ci-dessus- d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
- l'application de la composition sur la surface à revêtir,
- l'élimination de l'agent structurant organique,

30 les grains ou cristallites élémentaires d'oxyde de titane étant incorporés dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre eux pouvant y être agrégés en amas. Au cours d'une telle fabrication du substrat, il n'est pas exclu que des grains ou cristallites d'oxyde de titane s'agrègent les uns avec les autres et/ou croissent, notamment les plus

petits d'entre eux, selon les conditions opératoires (teneur, pH, température...).

Pour la fabrication du substrat de l'invention, la préparation de la composition liquide comprend avantageusement :

- la préparation d'un sol de précurseur d'oxyde (notamment de silice),
- 5 - le mûrissement du sol, puis
- le mélange avec l'agent structurant.

En effet, le mûrissement du sol permet une condensation préliminaire du précurseur d'oxyde qui favorise la structuration du revêtement d'oxyde condensé sur la surface support en domaines de grande dimension. Des
10 conditions avantageuses de mûrissement comprennent le maintien du sol à une température de 40 à 60°C pendant une durée de 30 min à 24 heures, le temps de mûrissement étant d'autant plus court que la température est élevée.

Dans ce cas, le précurseur d'oxyde est avantageusement un composé hydrolysable, tel qu'un halogénure ou un alcoxyde, l'agent structurant est
15 avantageusement choisi parmi les tensioactifs cationiques, de préférence du type ammonium quaternaire tel que bromure de cétyltriméthylammonium, ou non ioniques, dont les copolymères di-bloc ou tri-bloc à base par exemple d'oxyde d'éthylène ou de propylène.

L'invention a aussi pour objet l'application des substrats selon l'invention,
20 notamment ceux qui sont essentiellement transparents, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », qui puissent être à la fois anti-salissures, anti-buée et anti-condensation. Il peut s'agir de vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, de vitrages pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, toit auto, vitres latérales. Il peut aussi s'agir de vitrages pour les trains, les avions, les
25 bateaux. Il peut aussi s'agir de vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, des verres de vitrines, de serre, ou encore des vitrages utilisés dans l'ameublement intérieur, dans le mobilier urbain, de miroirs. Il peut aussi s'agir de vitrages utilisés comme écrans d'affichage du type écran de télévision, d'ordinateur, de téléphone. Ce type de revêtement peut aussi être appliqué à
30 des vitrages électro-commandables, comme des vitrages chauffants à fils ou à couche, des vitrages électrochromes, des vitrages à film à cristaux liquides, des vitrages électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

Dans l'application du substrat de l'invention comme vitrage (à base de matière plastique transparente ou de verre), une ou plusieurs couches minces

autres que la sous-couche précitée à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium, peuvent être interposées entre la surface support et le revêtement à structure mésoporeuse. Il peut s'agir, notamment, de couches à fonction antistatique, thermique (chauffante en la munissant d'amenées de courant, bas-émissive, anti-solaire...), optique (diminuant la réflexion lumineuse et/ou rendant plus neutre la couleur en réflexion du substrat...), d'un empilement de couches anti-reflets... En ce qui concerne de telles couches fonctionnelles appliquées de manière connue sur les vitrages, éventuellement sous forme d'empilements, les demandes WO 97/10186 déjà citée et
10 WO 02/02472 sont incorporées ici à titre de référence.

Le substrat selon l'invention, outre son application en tant que vitrage, peut être en tout matériau architectural utilisable pour fabriquer cloisons, façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur (métal, bois, pierre, ciment, béton, terre cuite, céramique, enduit de façade...)

15 Le substrat, s'il est plutôt à base de laine minérale d'isolation, et textile à base de fibres de verre de renforcement, peut servir comme matériau de filtration, ou encore servir à faire des faux plafonds, dont le nettoyage est malcommode.

L'invention a également pour objet l'application d'un substrat tissé, non
20 tissé (mat aiguilleté, feutre, laine...), tricoté, tressé, bloc de fibres frittées (connu sous le nom de silice rigide) à base de fibres de diamètres compris entre 1 et 20 μm de silice fondue, verre lavé (plus de 90 % de silice), d'alumine et mullite selon la revendication 1, à la fabrication de filtres anti-odeur, de dépollution d'effluents industriels, anti-bactériens, de dépollution d'intérieur,
25 de purification d'air domestique, de purification d'habitacles de véhicules de transport (automobiles, ferroviaires, aéronautiques, aquatiques), de purification de fumée de cigarette, de purification de système électroménager (réfrigérateur...).

L'invention sera décrite ci-après à l'aide d'exemples non limitatifs.

30

EXEMPLE 1

On dépose sur le verre sous forme encore d'un ruban de verre float, une sous-couche à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans

préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone dans le revêtement) - le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, tel que commercialisé par Saint-Gobain Glass France sous la dénomination Planilux-. Cette sous-couche est déposée par CVD à partir de précurseurs Si, en particulier d'un mélange de

5 SiH₄ et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float d'une ligne de production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température d'environ 550 à 600°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1,55. On découpe des échantillons de 10

10 cm x 10 cm du verre float muni de sa sous-couche SiOC barrière aux alcalins ainsi obtenu ; ces échantillons sont lavés, rincés, séchés et soumis à un traitement UV ozone pendant 45 min.

On forme sur la sous-couche un revêtement à structure mésoporeuse.

La composition liquide de traitement est obtenue en mélangeant dans une

15 première étape 22,3 ml de tétraéthoxysilane, 22,1 ml d'éthanol absolu, 9 ml de HCl dans de l'eau déminéralisée (pH 1,25) jusqu'à ce que la solution devienne limpide, puis en plaçant le ballon au bain marie à 60°C pendant 1h.

Dans une deuxième étape, on ajoute au sol obtenu précédemment une solution de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) d'une part, et une

20 solution d'un copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE6800 (masse molaire 8000) d'autre part, en proportions telles que les rapports molaires CTAB/Si = 0,1, respectivement PE6800/Si = 0,01. Ceci est obtenu en mélangeant :

- 25 - 0,686 g de CTAB, 20 ml d'éthanol, et 10 ml du sol ;
- 3,78 g de PE6800, 50 ml d'éthanol et 25 ml du sol.

Les nanoparticules de TiO₂ cristallisées anatase et de taille 50 nm environ sont ajoutées en proportions diverses à l'une ou l'autre des deux compositions liquides ainsi obtenues, juste avant le dépôt sur échantillon. Le dépôt se fait par

30 spin coating en quantité de départ de 3 ml par échantillon. (D'autres techniques de dépôt équivalentes sont le dip coating, la pulvérisation, l'enduction laminaire, le roll coating, le flow coating...)

Les échantillons sont ensuite soumis au traitement de recuit suivant :

- 30 min 100°C palier 2 h ;

- 15 min 150°C palier 2 h ;
- 15 min 175°C palier 2 h ;
- 10 min 200°C pas de palier ;
- 3 h 20 min 300°C palier 1 h ;
- 5 - 2 h 30 min 450°C palier 1 h.

Les pores du revêtement ainsi formé ont une taille de 2-3 nm lorsque le tensioactif cationique CTAB est employé comme agent structurant, cette taille étant de 4-5 nm lorsque le copolymère PE6800 est employé comme agent structurant.

- 10 On vérifie par analyse SIMS du revêtement à structure mésoporeuse que le rapport atomique Ti/Si est exactement identique à celui de la composition liquide de départ. L'analyse SIMS permet également de vérifier que les nanoparticules sont réparties de façon homogène dans les trois dimensions du revêtement.

- 15 On consigne dans le tableau ci-dessous différentes caractéristiques des revêtements à leur formation et après 500 cycles de l'essai d'abrasion Opel - dans ce dernier cas, indication des valeurs entre parenthèses-. L'essai Opel (Norme Bâtiment En 1096-2 de Janvier 2001) consiste à appliquer sur une partie de la surface revêtue de 9,4 cm de longueur -cette partie est appelée piste-, un
20 feutre de 14 mm de diamètre, 10 mm d'épaisseur et 0,52 g/cm² de densité, sous une charge de 400 g/cm², le feutre étant soumis à une translation (50 aller-retours sur toute la longueur de piste par minute) combinée à une rotation de 6 tours/min (1 cycle = 1 aller-retour).

- 25 L'épaisseur E des revêtements en nm est mesurée à partir de profils SIMS et de clichés MEB.

La quantité de TiO₂ en µg/cm² est évaluée par fluorescence X.

On mesure l'activité photocatalytique de la façon suivante :

- 1- test réalisé sur environ 15 cm² de revêtement ;
- 2- pesée de l'échantillon et mesure de l'épaisseur du substrat, de la
30 transmission lumineuse T_L et du flou T_d (tous deux en %) ;
- 3- dépôt par spray d'une solution d'acide palmitique (8 grammes d'acide pour 1 l de chloroforme), avec une distance verre/spray de 20 cm, sur substrat vertical, et 3 à 4 passages successifs ;
- 4- pesée de l'échantillon après dépôt de l'acide palmitique pour évaluer

l'épaisseur d'acide palmitique déposée en nanomètres ;

- 5- mesure de la transmission lumineuse T_L et du flou T_d après dépôt ;
- 6- mesure de la variation du flou en fonction du temps d'irradiation sous UVA d'intensité environ $50W/m^2$;
- 5 7- détermination graphique du temps au bout duquel le flou a diminué de 50% : temps appelé $T_{1/2}$ (disparition) ;
- 8- évaluation de l'activité photocatalytique du revêtement en vitesse de disparition de l'acide palmitique v (en nm/h) , qui est définie de la façon suivante :
- 10 $v(nm/h) = (\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}) / (2 \times T_{1/2} \text{ (disparition (h))})$

Est également consignée dans le tableau ci-dessous la valeur de l'activité photocatalytique ramenée à la quantité de TiO_2 dans le revêtement. Enfin, on indique les propriétés optiques de réflexion lumineuse RL et de flou T_d (en %).

Les numéros d'essais sont définis comme suit :

- 15 - 1 et 2 : CTAB comme agent structurant, $Ti/Si = 0,1$, respectivement 0,25 ;
- 3 à 7 : PE6800 comme agent structurant, $Ti/Si = 0,1$, respectivement 0,25, respectivement 0,5, respectivement 1, respectivement 2.

Essai N°	E nm	TiO_2 $\mu g/cm^2$	V nm/h	V/ TiO_2	RL %	T_d %
1	214 (220)	2,2 (1,9)	43 (21)	20 (11)	6,5 (10,2)	0,8 (0,5)
2	208 (247)	7,5 (5,7)	117 (114)	16 (20)	8,7 (7,9)	1,1 (1,2)
3	274 (209)	4,7 (3,4)	47 (31)	10 (9)	10,2 (7,8)	0,2 (0,4)
4	308 (299)	8,0 (10,2)	209 (123)	26 (12)	12,8 (10,2)	0,2 (0,3)
5	336 (294)	17,3 (14,8)	349 (181)	20 (12)	9,7 (11,4)	0,4 (0,4)
6	454 (184-320)	33,3 (28,7)	620 (354)	18 (12)	9,7 (14,3)	0,3 (0,8)
7	515 (209-268)	66,0 (46,7)	684 (...)	10 (...)	9,4 (17,7)	0,8 (1,1)

Les épaisseurs des couches varient de 200 à 500 nm selon la quantité de nanoparticules de TiO_2 incorporée. Après 500 cycles Opel, uniquement les revêtements les plus épais (450 et 500 nm) subissent un tassement supérieur à la moitié de leur épaisseur initiale. La photoactivité de ces revêtements a
5 néanmoins été testée.

Les revêtements présentent des photoactivités de 43 nm/h pour le revêtement structuré avec le tensioactif cationique et le moins concentré en TiO_2 ($2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) à 684 nm/h pour le revêtement structuré avec le copolymère et le plus concentré en TiO_2 ($66 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Le rapport v/TiO_2 est toujours au
10 moins égal à 9.

On observe un maintien partiel ou total de la fonctionnalité après 500 cycles Opel, qui par ailleurs n'altère les propriétés optiques que pour les couches les plus épaisses et les plus concentrées en TiO_2 ($\text{Ti}/\text{Si} = 1$ et 2) -pour les autres, les valeurs de R_l et T_d restent inférieures à 11,4 et 1,2% respectivement-

15 On reproduit les essais 3 à 7 (essais 3' à 7') avec l'irradiation UVA faible de $1,5 \text{ W}/\text{m}^2$ d'une lampe d'éclairage classique; les valeurs de v (nm/h) et v/TiO_2 relevées sont pour les essais N°:

- 3' : 0 et 0 ;
- 4' : 0 et 0 ;
- 20 - 5' : 13 et 0,75 ;
- 6' : 19 et 0,57 ; et
- 7' : 28 et 0,42.

Le substrat à revêtement de l'invention est donc également photoactif sous une irradiation UVA faible pour la dégradation d'acide palmitique.

25

EXEMPLE 2

Par ailleurs, on imprègne des disques de 47 mm de diamètre, 8 mm d'épaisseur et $1000 \text{ g}/\text{m}^2$ de masse surfacique, de feutres aiguilletés de fibres
30 de silice, commercialisés par la société Saint-Gobain Quartz sous la dénomination needled-punched Quartzel mat (fibres entre 7 et $16 \mu\text{m}$) par immersion dans la composition de l'essai N°6 ci-dessus, puis traitement thermique décrit précédemment. L'augmentation de masse des disques ainsi obtenus est de 10 %.

On teste la capacité de ces disques à décomposer une concentration de 350 ppm en volume de méthanol dans de l'azote gazeux, par filtration d'un débit de 62,5 ml/mm, sous illumination UV (190-350 nm).

5 A une puissance d'illumination de 48 m W/cm², l'efficacité, c'est-à-dire la proportion de méthanol décomposé, est de 100 %. A une puissance de 25,6 m W/cm², elle est de 96 % environ, et encore de 58 % environ sous illumination aussi faible que 8,22 m W/cm².

10 Ainsi l'invention met elle à disposition un substrat apte à procurer la qualité optique de transparence requise dans les applications de vitrages, et une fonctionnalité autonettoyante durable dans les conditions d'érosion et d'intempéries de l'atmosphère extérieure. Le degré remarquablement élevé de fonctionnalité photocatalytique permet d'envisager aussi une utilisation de nuit ou en intérieur par la mise à profit de rayonnements de faibles intensités tels que produits par un éclairage classique ou le passage du rayonnement solaire à 15 travers les vitrages, ainsi que des applications de dépollution d'effluents ou atmosphérique, filtration...

REVENDECATIONS

1. Substrat essentiellement transparent, notamment à base de verre ou de polymère(s) ou substrat céramique ou substrat vitro-céramique ou substrat en matériau architectural du type enduit de façade, dalles ou pavé de béton, béton
5 architectonique, tuile, matériau à composition cimentaire, terre cuite, ardoise, pierre, surface métallique, ou substrat fibreux à base verrière du type laine minérale d'isolation ou fils de verre de renforcement *caractérisé en ce* qu'il est muni sur une partie au moins de sa surface d'un revêtement dont la structure mésoporeuse présente des propriétés photocatalytiques et comporte de l'oxyde
10 de titane au moins partiellement cristallisé.
2. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* ledit substrat est essentiellement transparent, plan ou courbé, du type vitrage.
3. Substrat selon l'une des revendications 1 ou 2, *caractérisé en ce que* ledit revêtement est formé avec interposition d'une sous-couche à base de
15 dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, des oxydes de silicium sous-stoechiométriques, l'oxycarbure, l'oxynitrure ou l'oxycarbonitrure de silicium, .
4. Substrat selon la revendication 3, *caractérisé en ce que* ladite sous-couche a une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 10 et
20 200 nm, de préférence entre 30 et 120 nm.
5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le revêtement est déposé par voie sol-gel.
6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le revêtement a une épaisseur comprise entre 30 et 800 nm.
- 25 7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'oxyde de titane est éventuellement dopé et comprend des nanoparticules de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm, notamment entre 1 et 80 nm, elles-mêmes constituées d'amas de grains ou cristallites élémentaires de diamètres compris entre 0,5 et 10 nm.
- 30 8. Procédé de fabrication d'un substrat selon l'une des revendications précédentes, comprenant :
 - la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau constituant la structure mésoporeuse du revêtement et au moins un agent structurant organique,

- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
 - l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
 - l'application de la composition sur la surface à revêtir,
 - l'élimination de l'agent structurant organique,
- les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre elles pouvant y être agrégées en nanoparticules.
9. Application du substrat essentiellement transparent selon l'une des revendications 1 à 7, à la fabrication de vitrages « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-salissures et anti-condensation, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, des vitrages pour trains, avions, bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.
10. Application du substrat en matériau architectural selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de cloisons, façades, toitures, sols, en intérieur ou en extérieur.
11. Application du substrat à base de laine minérale d'isolation et substrat textile à base de fibres de verre de renforcement selon l'une des revendications 1 à 7 à la fabrication de faux-plafonds ou de matériaux de filtration.
12. Application d'un substrat tissé, non tissé (mat aiguilleté, feutre, laine...), tricoté, tressé, bloc de fibres frittées (connu sous le nom de silice rigide) à base de fibres de diamètres compris entre 1 et 20 μm de silice fondue, verre lavé (plus de 90 % de silice), d'alumine et mullite selon la revendication 1, à la fabrication de filtres anti-odeur, de dépollution d'effluents industriels, anti-bactériens, de dépollution d'intérieur, de purification d'air domestique, de purification d'habitacles de véhicules de transport (automobiles, ferroviaires,

15

aéronautiques, aquatiques), de purification de fumée de cigarette, de purification de système électroménager (réfrigérateur...).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 03/01218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/00 C03C17/25 C03C17/34 C04B41/52 C04B41/50
C03C25/52 C03C25/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 37374 A (TEYSSSEDRE LAURENT ;AZZOPARDI MARIE JOSE (FR); BERQUIER JEAN MARC () 29 June 2000 (2000-06-29) page 4, line 17 -page 6, line 3 page 1, line 10 - line 15 ---	1-12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200206 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2002-044328 XP002229892 & JP 2001 233615 A (HONMA T), 28 August 2001 (2001-08-28) abstract	1,2,4-6, 9-12
Y	--- -/--	7,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E' earlier document but published on or after the international filing date
- *L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2003

Date of mailing of the international search report

24/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/01218

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200257 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2002-529767 XP002229893 & CN 1 342 517 A (UNIV QINGHUA), 3 April 2002 (2002-04-03) abstract	1,2,4-6, 9-12
Y	---	7,8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200208 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2002-057931 XP002229894 & JP 2001 246261 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) , 11 September 2001 (2001-09-11) abstract	7,8
Y	---	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 2000-056188 XP002229895 & JP 2000 070710 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 7 March 2000 (2000-03-07) abstract	7,8
X	---	
X	EP 1 132 133 A (NANOPOUDRES TECHNOLOGIES) 12 September 2001 (2001-09-12) paragraph '0029!; claims	1,3-7, 11,12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No
PCT/FR 03/01218

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0037374	A	29-06-2000	FR 2787350 A1 EP 1144327 A1 WO 0037374 A1 JP 2002533233 T US 2002034627 A1	23-06-2000 17-10-2001 29-06-2000 08-10-2002 21-03-2002
JP 2001233615	A	28-08-2001	NONE	
CN 1342517	A	03-04-2002	NONE	
JP 2001246261	A	11-09-2001	NONE	
JP 2000070710	A	07-03-2000	JP 2987440 B2	06-12-1999
EP 1132133	A	12-09-2001	FR 2806006 A1 EP 1132133 A1	14-09-2001 12-09-2001

Form PCTISA/210 (patent family annex) (July 1992)

PCT/FR 03/01218

Formulaire PGT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. internationale No
PCT/FR 03/01218

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200257 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2002-529767 XP002229893 & CN 1 342 517 A (UNIV QINGHUA), 3 avril 2002 (2002-04-03) abrégé</p>	1,2,4-6, 9-12
Y	---	7,8
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200208 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2002-057931 XP002229894 & JP 2001 246261 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) , 11 septembre 2001 (2001-09-11) abrégé</p>	7,8
Y	---	
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 2000-056188 XP002229895 & JP 2000 070710 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 7 mars 2000 (2000-03-07) abrégé</p>	7,8
X	<p>EP 1 132 133 A (NANOPOUDRES TECHNOLOGIES) 12 septembre 2001 (2001-09-12) alinéa '0029!; revendications</p>	1,3-7, 11,12

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De e Internationale No
PCT/FR 03/01218

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0037374	A	29-06-2000	FR 2787350 A1	23-06-2000
			EP 1144327 A1	17-10-2001
			WO 0037374 A1	29-06-2000
			JP 2002533233 T	08-10-2002
			US 2002034627 A1	21-03-2002
JP 2001233615	A	28-08-2001	AUCUN	
CN 1342517	A	03-04-2002	AUCUN	
JP 2001246261	A	11-09-2001	AUCUN	
JP 2000070710	A	07-03-2000	JP 2987440 B2	06-12-1999
EP 1132133	A	12-09-2001	FR 2806006 A1	14-09-2001
			EP 1132133 A1	12-09-2001

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)